

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10212468
PUBLICATION DATE : 11-08-98

APPLICATION DATE : 30-01-97
APPLICATION NUMBER : 09017042

APPLICANT : NIPPON STEEL CHEM CO LTD;

INVENTOR : TAKARABE TAEKO;

INT.CL. : C09J179/08 // (C09J179/08 , C09J163:00 , C09J167:02)

TITLE : ADHESIVE RESIN COMPOSITION FOR PRINTED WIRING BOARD

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive resin composition for printed wiring boards, processable under thermo-compressing bonding conditions at a relatively low temperature and excellent in heat resistance, hygroscopic solder heat resistance, processability, etc.

SOLUTION: This adhesive resin composition for printed wiring boards is obtained by compounding 100 pts.wt. mixed resin of 70-99wt.% polyimide resin having a siloxane unit and 1-30wt.% epoxy resin with 1-45 pts.wt. one or more plasticizers selected from phosphoric ester-based, phthalic acid ester-based, polyester-based and fatty acid ester-based plasticizers. The plasticizers are preferably the phosphoric ester-based ones.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-212468

(43)公開日 平成10年(1998)8月11日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 9 J 179/08
// (C 0 9 J 179/08
163: 00
167: 02)

識別記号

F I
C 0 9 J 179/08

Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-17042

(22)出願日 平成9年(1997)1月30日

(71)出願人 000006644
新日鐵化学株式会社
東京都中央区新川二丁目31番1号
(72)発明者 中島 賢二
千葉県千葉市美浜区磯辺6-2-15-207
(72)発明者 憲光 明
千葉県木更津市祇園4-3-8
(72)発明者 氏原 一道
千葉県君津市八重原1338-1
(72)発明者 財部 妙子
千葉県君津市八重原1338-1-337
(74)代理人 弁理士 成瀬 勝夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 プリント基板用接着剤樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 比較的低温の熱圧着条件で加工でき、かつ耐熱性、吸湿ハング耐熱性、加工性などに優れたプリント基板用接着剤樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 シロキサンユニットを有するポリイミド樹脂70~99重量%及びエポキシ樹脂1~30重量%の混合樹脂100重量部に対し、リン酸エステル系、フタル酸エステル系、ポリエステル系及び脂肪酸エステル系の可塑剤の中から選ばれる1種以上の可塑剤を1~45重量部配合してなるプリント基板用接着剤樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シロキサンユニットを有するポリイミド樹脂70～99重量%及びエボキシ樹脂1～30重量%の混合樹脂100重量部に対し、リン酸エステル系、フタル酸エステル系、ポリエステル系及び脂肪酸エステル系の可塑剤の中から選ばれる1種以上の可塑剤を1～45重量部配合してなるプリント基板用接着剤樹脂組成物。

【請求項2】 可塑剤がリン酸エステル系である請求項1記載のプリント基板用接着剤樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層プリント基板や複合回路基板等に用いられる接着剤樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】プリント基板としては、従来より紙ーフェノール樹脂、ガラス繊維・エボキシ樹脂からなる基板や、ポリイミドフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等と金属箔を貼り合わせたものが用いられている。

【0003】近年、電気・電子機器、精密機械の分野において用いるプリント基板においては、配線占有面積が小さくなり、このため多層基板の需要はますます高くなっている。プリント基板を積層して多層基板を作成したり、異種の回路材料を複合化する工程においては種々の接着剤が用いられている。

【0004】このような接着剤としては、ガラス繊維等の織物にエボキシ系あるいはビスマレイミド系樹脂を含浸させたフリフレグ状の接着剤が知られている。しかし、これらは可撓性が不十分であり、寸法安定性に劣ることや銅イオンマイグレーション性などの電気特性に劣る等の問題があった。また、従来よりアクリロニトリルブタジエンゴム・フェノール樹脂、フェノール樹脂・ブチラール樹脂、アクリロニトリルブタジエンゴム／エボキシ樹脂等の接着剤が提案されている（特開平4-29393号公報、特開平4-36366号公報、特開平4-41581号公報）。しかし、これらの接着剤は耐薬品性、耐熱性が十分ではなく熱劣化が大きく、ハンダ耐熱性が不十分で、スルーホール形成のためのドリル孔開け加工時のスミアの発生など加工性の点でも十分ではなかった。

【0005】また、近年耐熱性に優れたポリイミド系接着剤、例えば米国特許4543295号には熱可塑性ポリイミド接着剤が提案されている。しかし、このようなポリイミドは、銅あるいはポリイミドフィルム等基材同士を接着させ、満足できる接着強度を得るためにには250℃以上の熱圧着温度が必要であり、実用性で難点があった。

【0006】そこで、低温での熱圧着を行うためジアミ

ノポリシロキサンと芳香族テトラカルボン酸を原料とするポリイミドを用いた接着剤が提案されている（特開平4-23879号公報）。しかし、このようなポリイミド単体では接着強度が十分ではなく、信頼性に劣るという欠点があった。

【0007】一方、接着強度に優れたポリイミド系接着剤としては、特開昭52-91082号公報にフレキシブルプリント配線用銅張フィルムの製造用接着剤として、ポリアミドイミドとエボキシ樹脂からなるフィルム接着剤が開示されている。しかしながら、このようなフィルムは多層プリント配線板製造等の回路が形成された凹凸面同士の接着に用いた場合、回路面への充填性が十分でなく、十分なハンダ耐熱性を得ることができなかつた。

【0008】このため、多層プリント配線板用接着剤やカバーレイフィルム用接着剤として250℃以下の低温圧着が可能で、しかも接着強度、耐熱性、吸湿ハンダ耐熱性、配線加工時の寸法安定性などに優れた材料が求められるようになってきた。

【0009】さらに、最近のプリント配線基板技術の進歩に伴い、その加工条件の一つであるプレス温度の更なる低温化が求められるようになり、カバーレイフィルム用の接着剤も200℃以下のプレス条件で加工可能なものが求められるようになってきた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、比較的低温の熱圧着条件で加工でき、かつ耐熱性、吸湿ハンダ耐熱性、加工性などに優れたプリント基板用接着剤樹脂組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討の結果、ポリイミド樹脂とエボキシ樹脂からなる混合樹脂に特定の可塑剤を添加すれば、本発明の目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

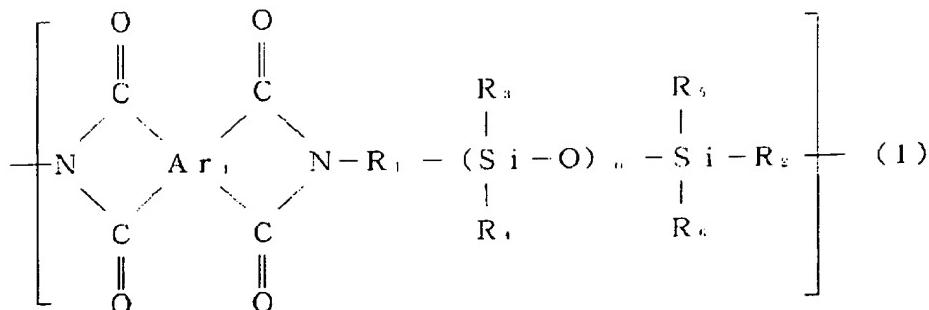
【0012】すなわち、本発明は、シロキサンユニットを有するポリイミド樹脂70～99重量%及びエボキシ樹脂1～30重量%の混合樹脂100重量部に対し、リン酸エステル系、フタル酸エステル系、ポリエステル系及び脂肪酸エステル系の可塑剤の中から選ばれる1種以上の可塑剤を1～45重量部配合してなるプリント基板用接着剤樹脂組成物である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細を説明する。本発明において用いられる、シロキサンユニットを有するポリイミド樹脂としては、フィルム成形性が良好な溶剤可溶性ポリイミドを用いることが望ましい。溶剤可溶性を有するポリイミドとして好適に用いられる例としては、下記一般式（1）及び下記一般式（2）で表わされる繰り返し単位を有するポリイミド樹脂である。

【0014】

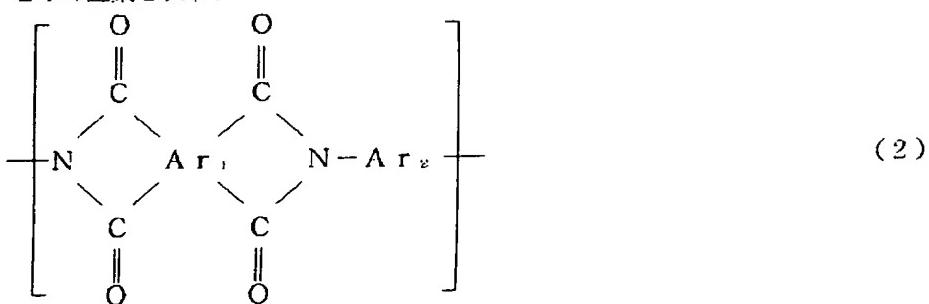
【化1】



(式中、 Ar_1 は4価の芳香族基を、 R_1 及び R_2 は2価の炭化水素基を、 R_3 ～ R_6 は炭素数1～6の炭化水素基を、 n は1～20の整数を表す)

【0015】

【化2】



(式中、 Ar_1 は4価の芳香族基を、 Ar_2 は2価の芳香族基を表す)

【0016】上記一般式(1)及び(2)で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂は、ジアミノシロキサン及び芳香族ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物とを反応させることにより得られる。

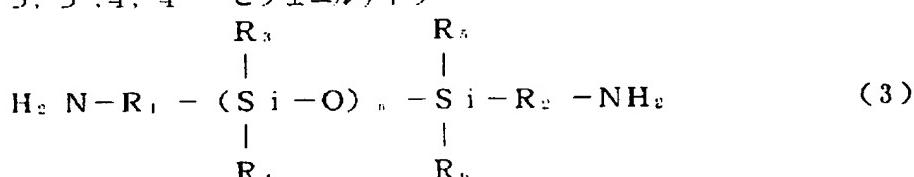
【0017】テトラカルボン酸二無水物の具体例として、好ましくは3, 3', 4, 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 2, 3' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。他にテトラカルボン酸二無水物成分の一部として、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラ

カルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、1, 4, 5, 8 -ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6 -ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10 -ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 6, 7 -アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8 -フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4' -(ヘキサフルオロイソブリデン) フタル酸二無水物などを併用することもできる。

【0018】ジアミノシロキサンとしては下記一般式(3)で表わされるジアミノシロキサンが用いられる。

【0019】

【化3】



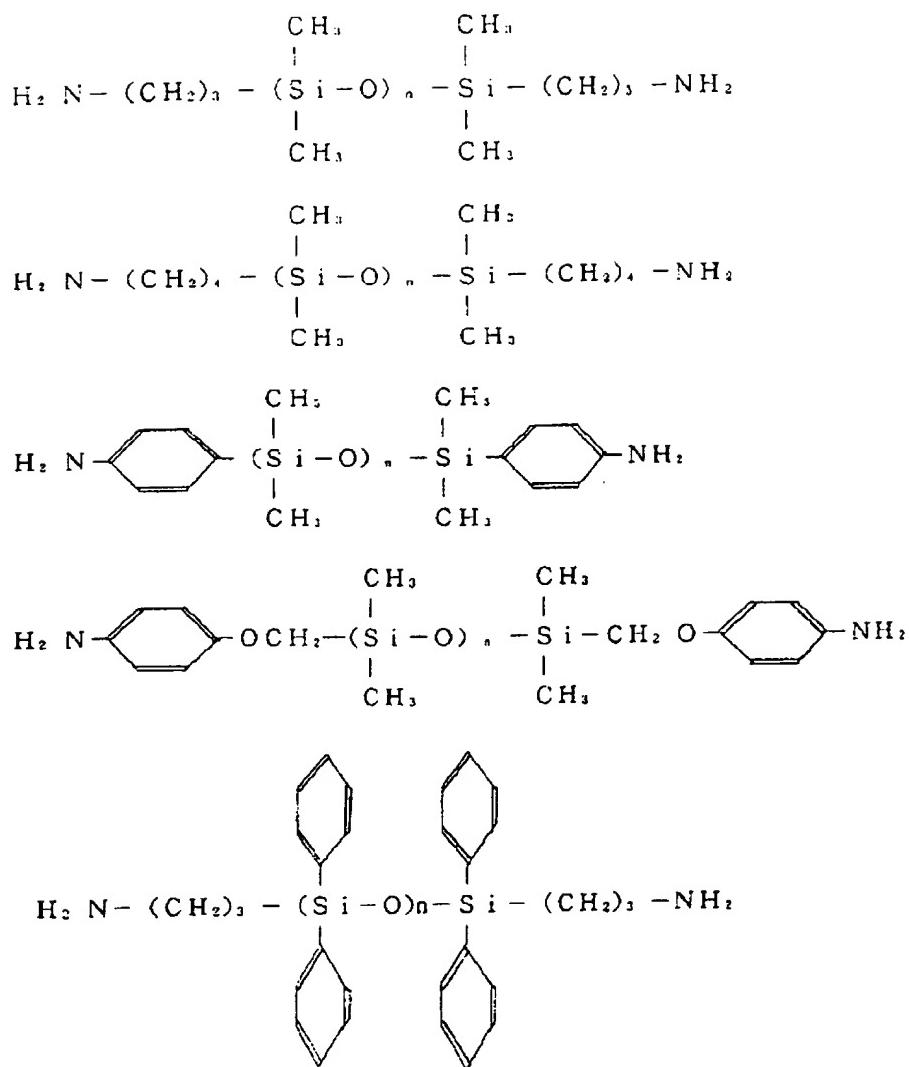
(式中、 R_1 及び R_2 は2価の炭化水素基を、 R_3 ～ R_6 は炭素数1～6の炭化水素基を、 n は1～20の整数を表す)

【0020】ジアミノシロキサンの好ましい具体例とし

ては、下記のものが挙げられる。

【0021】

【化4】



【0022】これらのジアミノシロキサンにおいて、繰り返し単位nの平均数は、好ましくは1～20、より好ましくは5～15である。nが1より小さいと耐熱性接着剤の充填性が低下し、20を超えると接着性が低下する。これらのジアミノシロキサンを用いてポリイミド樹脂中にシリコンユニットを導入することにより、本発明の耐熱性接着剤に加熱圧着時の流動性を与え、プリント基板回路上の充填性を向上させることができる。

【0023】また、芳香族ジアミンの具体例としては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ベンジシン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-p-ターフェニルなどが挙げられる。有機溶剤に対する可溶性を向上させるために、2, 2-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ア

ミノフェノキシフェニル)プロパン、3, 3-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、4, 4-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、3, 3-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、4, 4-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン等の3つ以上の芳香環を有するジアミンを用いることが好ましい。

【0024】上記ジアミノシロキサンとテトラカルボン酸二無水物とを溶媒中で反応させ、前駆体樹脂を生成したのち加熱閉環させることにより、前記一般式(1)及び(2)で表わされる繰り返し単位を有するポリイミド樹脂を製造できる。このとき一般式(1)及び(2)で

表される繰り返し単位の構成比が、(1) / (2) = 50, 50 ~ 100 / 90 であることが好ましい。この範囲外では本発明の効果が得られない。

【0025】本発明において使用するエポキシ樹脂は、ポリイミド樹脂との混合が可能であれば特に限定されないが、好ましくはエポキシ当量が 500 以下である液状又は粉末状エポキシ樹脂である。エポキシ当量が 500 を超えると接着強度及び耐熱性が低下する。

【0026】このようなエポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、フルオレンビスフェノール、4, 4'-ビスフェノール、2, 2'-ビスフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン等のフェノール類や、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック等のうち以上述のフェノール類や、テトラブロモビスフェノール A 等のハログエン化ビスフェノール類から誘導されるグリシジルエーテル化物などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂は 1 種でもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0027】さらに、この芳香族ジアミンの一部にエポキシ樹脂と反応性を有する官能基を有する芳香族ジアミンを配合してもよい。このようなエポキシ樹脂と反応性官能基を有する芳香族ジアミンとしては、例えば 2, 5-ジアミノフェノール、3, 5-ジアミノフェノール、4, 4'-(3, 3'-ジヒドロキシ)ジアミノビフェニル、4, 4'-(2, 2'-ジヒドロキシ)ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラアミン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、4, 4'-(3, 3'-ジカルボキシ)ジフェニルアミン、3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどがあげられる。特に好ましくは、4, 4'-(3, 3'-ジヒドロキシ)ジフェニルアミン又は 4, 4'-(2, 2'-ジヒドロキシ)ジフェニルアミンである。これらの芳香族ジアミンを用いることにより加熱圧着時にエポキシ樹脂と反応し架橋結合を形成するため、絶縁性樹脂層の接着強度及び耐薬品性をさらに向上させることができる。上記エポキシ樹脂に対し反応性官能基を有する芳香族ジアミンは、全芳香族ジアミンの 1 モル% 以上を用いることが好ましく、特に好ましくは 1 ~ 10 モル% である。

【0028】上記シロキサンユニットを有するポリイミド樹脂とエポキシ樹脂との配合割合は、ポリイミド樹脂 70 ~ 99 重量%、エポキシ樹脂 1 ~ 30 重量% である。この割合で配合することにより、ポリイミド樹脂本来の特性を低下させることなく耐熱性、接着性をさらに向上させることができる。

【0029】本発明においては、シロキサンユニットを

有するポリイミド樹脂とエポキシ樹脂の混合樹脂に、さらにリン酸エステル系、フタル酸エステル系、ポリエステル系及び脂肪酸エステル系の可塑剤の中から選ばれる少なくとも 1 種の可塑剤を配合する。これらの可塑剤はポリイミド樹脂との混合が可能であれば特に限定されるものではない。

【0030】これらの可塑剤の好ましい分子量は、リン酸エステル系可塑剤では 1000 以下、フタル酸エステル系、ポリエステル系、脂肪酸エステル系の可塑剤ではそれぞれ 500 以下である。分子量がこれを超えると接着強度、耐熱性が低下する。

【0031】このような可塑剤の具体例としては次のものが挙げられる。リン酸エステル系は、例えばトリメチルホスヘート、トリエチルホスヘート、トリブチルホスヘート、トリ-2-エチルヘキシルホスヘート、トリブトキシエチルホスヘート、トリオレイルホスヘート、トリフェニルホスヘート、トリクレジルホスヘート、トリキシレニルホスヘート、クレジルジフェニルホスヘート、キシレニルジフェニルホスヘート、2-エチルヘキシルジフェニルホスヘートなどが挙げられる。また、ポリエステル系は、例えばアジピン酸 1, 3 ブチレングリコール類が挙げられ、フタル酸エステル系は、例えばジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジ-2-オクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソノニルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレートなどが挙げられる。さらに、脂肪酸エステル系は、例えばジメチルアジベート、ジイソブチルアジベート、ジブチルアジベート、ジ-2-エチルヘキシルアジベート、ジイソデシルアジベート、ジブチルジグリコールアジベート、ジ-2-エチルヘキシルアゼレート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート、メチルーアセチルリシノレートなどが挙げられる。これらの中でもリン酸エステル系可塑剤が本発明の効果が大きく好ましい。これらの可塑剤は 1 種でもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0032】これらの可塑剤をポリイミド樹脂及びエポキシ樹脂からなる樹脂 100 重量部に対し、1 ~ 45 重量部を添加することにより、ポリイミド樹脂本来の特性を低下させることなく、低温圧着性及び充填性をさらに向上させることができる。可塑剤の配合量が 1 重量部より少ないと低温圧着性及び回路充填性に与える向上効果が少なく、45 重量部を超えると接着性及び耐熱性が低下する。

【0033】また、上記のポリイミド樹脂、エポキシ樹脂及び可塑剤の他に、必要に応じて硬化促進のため、エポキシ樹脂硬化剤を配合してもよい。エポキシ樹脂硬化剤の具体例としては、フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック、フェノールレゾール等のフェノール

類や、ジエチレントリアミン等のアミン類や、無水ビロメリット酸、無水フタル酸等の酸無水物などがあげられる。エポキシ樹脂硬化剤を配合した場合の硬化剤の配合割合は、本発明樹脂組成物中のエポキシ樹脂100モル%に対し、1~15モル%であることが好ましい。

【0034】本発明においては、上記各成分の他に必要に応じて、従来より公知の硬化促進剤、カップリング剤、充填剤、顔料などを適宜配合してもよい。

【0035】上記各成分よりなる本発明の耐熱性接着剤樹脂組成物は、一般的にはフィルム状に成形して用いることができる。この場合、従来から公知の方法を用いてフィルム化することが可能である。好適な成形方法の例としては、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂及び可塑剤成分よりなる樹脂を溶媒に溶解し、得られた樹脂溶液を、表面が剥離処理された金属箔、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等の基材上に従来公知の方法によりコーティングした後、乾燥し、基材から剥離することにより、プリント基板用耐熱性接着剤フィルムを得ることができる。

【0036】上記フィルム成形工程で用いられる溶媒として代表的なものとしては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルメトキシアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒や、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン、アーブチロラクトン、キシレノール、クロロフェノール、フェノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン等のエーテル系、エステル系、アルコール系、芳香族炭化水素系、ケトン系溶媒などを挙げができる。また、フィルム成形時の溶媒として、前記ポリイミド樹脂の製造時に用いた溶媒をそのまま使用してもなんら差し支えない。

【0037】耐熱性接着剤フィルムの好適な使用方法としては、例えばフレキシブルプリント回路基板、ガラス繊維-エポキシ配線基板、紙-フェノール配線基板、金属、樹脂基材等の被接着物の間に、耐熱性接着剤フィルムを挿入し、温度20~200°C、圧力1~50kg/cm²の条件で熱圧着し、好ましくはさらに50~200°Cの温度で所定時間熱処理し、エポキシ樹脂を完全に硬化させることにより、被接着物の間に接着層を形成させる方法などが挙げられる。

【0038】

【作用】本発明のプリント基板用フィルムに用いられるシロキサンユニットを有するポリイミドは溶剤可溶性であるため、エポキシ樹脂との複合化が可能であるとともに、シロキサンユニットを有するため熱圧着時に良好な

流動性を示し、被接着物に対して優れた充填性、密着性を有する。また、特定の可塑剤を配合することにより、低温圧着性、高充填性に優れた接着層を形成できるという特徴を有する。

【0039】

【実施例】以下に実施例を掲げ、本発明を更に詳細に説明する。なお、本実施例で用いた略号は以下の化合物を示す。

DSDA : 3, 3', 4, 4' - ージフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物

BAPP : 2, 2' - ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン

HAB : 4, 4' - (3, 3' - ージヒドロキシ)ジアミノフェニル

PSX : ジアミノシロキサン(平均分子量740)

TCP : トリクレジルホスヘート

TPP : トリフェニルホスヘート

DOP : ジー2-エチルヘキシルフタレート

PPA : ポリプロピレン-アジペート

DOS : ジー2-エチルヘキシルセバケート

PNB : フェノールノボラック型エポキシ樹脂

【0040】実施例1

1リットルのセバラブルフラスコにDSDA 42.99g (0.12モル)、N-メチル-2-ピロリドン 200g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 200g を装入し、室温でよく混合した。次にPSX 29.60g (n=8, 4, 0.04モル)を滴下ロートを用いて滴下し、この反応溶液を攪拌下で水冷し、BAPP 28.74g (0.07モル)及びHAB 1.08g (0.005モル)を添加し、室温で2時間攪拌してポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液を180°Cに昇温し、15時間加熱、攪拌し、対数粘度0.6dl/gのポリイミド溶液を得た。

【0041】次に、得られたポリイミド溶液の固形分75重量部に対し、フェノールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬株式会社製Bren-S) 25重量部を混合し、2時間室温で攪拌して、接着剤樹脂組成物を調製した。

【0042】さらに、得られた接着剤樹脂組成物100重量部に対し、可塑剤としてトリクレジルホスヘート

(大八化学工業株式会社製TCP) 30重量部を混合し、1時間室温で攪拌して本発明の接着剤樹脂組成物とした。この樹脂溶液をガラス基板上に塗布し、乾燥してフィルム化し接着剤フィルムと得た。このフィルムのガラス転移温度は90°C、窒素雰囲気下、昇温速度10°C/minでの5%重量減少温度は350°Cであった。更に、このフィルムについて引っ張り強度、比誘電率、体積抵抗をJIS C-2330に基づいてそれぞれ測定した。結果を表2に示す。

【0043】このようにして得られた接着剤フィルムを2枚のポリイミドフィルム(鐘淵化学株式会社製アピカ

ル)の間にはさみ、180°C、60分間、25kgf/cm²の条件下で圧着試験を行ったところ、180°ピールテストによる接着強度は1.2kgf/cmであった。また、同様にして2枚の銅箔の間にはさみ、同一条件で熱圧着し、180°ピールテストによる接着強度を測定したところ、1.5kgf/cmであった。

【0044】次に、銅箔を接着したサンプルを280°Cのハンダ浴中に1分間浸漬した後の接着状態を観測したが、ふくれ、はがれ等の不良は観察されず、良好なハンダ耐熱性を示した。

【0045】さらに、ポリイミドフィルムの両面に銅により回路(ライン／スペース0.15mm／0.15mm)が形成されたフレキシブルプリント回路基板を2組用意し、その間に実施例1で得られた接着剤フィルムを挿入し、温度180°C、圧力25kgf/cm²、60分間の条件下熱圧着した後その断面を観察したところ、回路間での気泡等の残存もなく良好な回路充填性を示した。また、ポリイミドフィルムの両面に銅により回路が形成されたフレキシブルプリント回路基板2組を用意し、その間に実施例1で得られた接着剤フィルムを挿入し、温度180°C、圧力25kgf/cm²、60分間の条件下熱圧着した後、スルーホールを形成して多層プリント配線板を製造

した。スルーホール形成の際にスミアなどの発生もなく、良好なスルーホールが得られた。

【0046】実施例2～5

実施例1と同じ接着剤樹脂組成物に、可塑剤の種類と配合割合を表1に示した組成に変更した以外は、実施例1と同様にして接着剤フィルムを調製し、同様に各種物性を測定した。結果を表2に示す。なお、表1の可塑剤の配合割合はポリイミド樹脂100重量部に対する重量%で示されている。また、表2において、接着強度1は銅箔に対する180°ピール強度を、接着強度2はポリイミドフィルムに対する180°ピール強度を示し、ハンダ耐熱性はハンダ浴に60秒間浸漬後にふくれ、はがれ及び外観を検査し、回路充填性はライン／スペース=0.15mm／0.15mmの回路充填性を断面観察したものである。

【0047】比較例1～2

リン酸エステルを配合しなかった以外(比較例1)及びリン酸エステル(TCP)を50重量%配合した以外(比較例2)は、実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0048】

【表1】

| 可塑剤 | 実 施 例 | | | | | 比 較 例 | |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 |
| 種類 | TCP 30 | TPP 30 | DUP 30 | PPA 30 | DOS 30 | — | TCP 50 |
| 配合割合 | | | | | | | |

【0049】

【表2】

| | 実施例 | | | | | 比較例 | |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 |
| ガラス転移温度(°C) | 90 | 88 | 92 | 85 | 94 | 120 | 50 |
| 熱分解温度(°C) | 350 | 345 | 350 | 340 | 340 | 450 | 300 |
| 引っ張り強度(kgf/mm ²) | 7.2 | 7 | 6.8 | 7.2 | 7.2 | 7.0 | 6.8 |
| 比誘電率 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 |
| 体積抵抗率($\times 10^{15} \Omega \text{cm}$) | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 接着強度1(kgf/cm) | 1.5 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.5 | 1.2 | 0.5 |
| 接着強度2(kgf/cm) | 1.2 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1 | 0.3 |
| ハンダ耐熱性(°C) | 280 | 280 | 280 | 270 | 270 | 280 | 240 |
| 回路充填性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | * | ○ |
| スルーホール信頼性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |

* 残存ボイドあり

【0050】

【発明の効果】本発明のプリント基板用接着剤樹脂組成物は、ポリイミド本来の優れた耐熱性及び電気特性を損なうことなく、従来のポリイミド系接着剤に比べ低温で

の熱圧着が可能となる。したがって、本発明によるプリント基板用耐熱性接着剤は、多層プリント基板用接着剤、複合回路基板用接着剤、カバーレイフィルム用接着剤などに好適に用いることができる。